

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/154808 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 167/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 167/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008670
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-045648 2016年3月9日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 陽介(HASEGAWA, Yosuke); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 北川博視(KITAGAWA, Hiroshi); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 平井 克典(HIRAI, Katsunori); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/154808 A1

(54) Title: WATER-BASED COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物

(57) Abstract: Provided is a water-based coating composition containing an acrylic-modified polyester resin (A) and a reactive-group-containing resin (B), wherein the water-based coating composition is characterized in that: the acrylic-modified polyester resin (A) contains, as a monomer component constituting an acrylic part, polyoxyalkylene-group-containing unsaturated monomers having a weight-average molecular weight of 400 or greater; and among the components constituting a polyester part, the ratio of compounds having six or more carbon atoms is 50% by mass or more of the total amount of the polyester constituent components.

(57) 要約: アクリル変性ポリエステル樹脂(A)及び反応性基含有樹脂(B)を含有する水性塗料組成物であって、該アクリル変性ポリエステル樹脂(A)は、アクリル部を構成するモノマー成分として、重量平均分子量400以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーを含有し、ポリエステル部を構成する成分のうち、炭素原子数6以上の化合物の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの、50質量%以上であることを特徴とする水性塗料組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：水性塗料組成物

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2016年3月9日に出願された、日本国特許出願第2016-045648号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。

[0002] 本発明は、主に水性塗料組成物に関する。

背景技術

[0003] 近年、地球環境保護の観点から、塗料から放出される揮発性有機化合物（VOC）を低減することが要求されており、各分野で溶剤系塗料から水系塗料への置換が急速に進んでいる。

[0004] 自動車の塗装においても、以前は大量の溶剤系塗料が使用され、それらの塗料から排出されるVOCの低減が急務となっていたが、自動車の下塗り、中塗り及び上塗り塗装工程で用いられる各種塗料に関して、有機溶剤系塗料から水系塗料への置換が進められ、現在では、水系塗料による塗装が主流となっている。

[0005] さらには、以前は中塗り、上塗りの塗膜層ごとに行われていた加熱硬化工程を一部省略（主に中塗り塗装後の加熱硬化工程を省略）することによる塗装工程の短縮も環境負荷低減のために開発が進められ、省工程での自動車塗装も主流になりつつある。

[0006] 自動車車体、特にその外板部には、優れた防食性及び外観を付与することを目的として、一般に、防食性に優れる下塗塗膜、平滑性及び耐チップング性に優れる中塗塗膜、ならびに外観に優れ、環境負荷からの耐性に優れる上塗塗膜からなる複層塗膜が形成されている。

[0007] 上記した各塗料のうち、とくに自動車中塗り用の塗料は、耐チップング性（チップング：路上の小石等が飛びはねて、塗膜に衝突することによって起

こる塗膜損傷)、下塗り塗膜等に対する付着性、貯蔵安定性(顔料分散性、塗装ライン配管中でのサーキュレーション安定性)、仕上がり外観、塗装作業性(耐ワキ性、耐タレ性)等に優れることが要求されるが、近年の水溶性化、さらには塗装工程短縮への対応も加味した上で、すべて高レベルでクリアすることが市場ニーズとして求められている。

[0008] 例えば、特許文献1には、酸価10~50及び水酸基価20~150を有するポリエステル樹脂(A)、酸価20~100及び水酸基価20~150を有するビニル変性ポリエステル樹脂(B)及び硬化剤(C)を含んでなり、前記ポリエステル樹脂(A)が、芳香族酸及び脂環族酸に由来する構成単位を有するものであり、前記ビニル変性ポリエステル樹脂(B)が、ビニル重合体部分が結合した脂肪酸鎖を有し、且つ特定量のビニル重合体部分、及び特定量のカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体由来の構成単位を有する水性樹脂組成物、が開示されている。

[0009] しかしながら、特許文献1の水性塗料組成物による中塗り塗膜が形成された複層塗膜は、柔軟性の不足等により、耐チップング性が不十分となったり、塗装作業性(耐ワキ性)のレベルが不十分となったりする問題が生じる場合があった。

[0010] また、特許文献2には、(メタ)アクリル変性ポリエステル樹脂と、平均粒子径0.1~2 μ mの(メタ)アクリル樹脂粒子と、メラミン樹脂と、水とを含む、水性硬化性樹脂組成物、が開示されている。

[0011] しかしながら、特許文献2の水性硬化性樹脂組成物による中塗り塗膜が形成された複層塗膜は、耐チップング性が不十分となったり、(メタ)アクリル樹脂粒子の影響により、仕上がり外観のレベルが不十分となる問題が生じる場合があった。

[0012] また、特許文献3には、樹脂成分及び硬化剤からなる水性中塗り塗料組成物であって、前記樹脂成分は、ポリエステル樹脂を幹重合体とし、アクリル樹脂を枝重合体とするグラフトポリマーであることを特徴とする水性中塗り塗料組成物、が開示されている。

[0013] しかしながら、特許文献3の水性中塗り塗料組成物による中塗り塗膜が形成された複層塗膜は、仕上がり外観、塗装作業性（耐ワキ性）のレベルが不十分となったり、塗装ライン配管中のサーキュレーション安定性が不良となったりする問題が生じる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2004-067995号公報

特許文献2：特開2008-144063号公報

特許文献3：特開2004-043524号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の目的は、仕上がり外観及び貯蔵安定性に優れ、かつ良好な塗膜物性を有することから耐チップング性に優れ、さらには塗装工程短縮のシビアな条件下における塗装作業性にも優れた水性塗料組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、ポリオキシアルキレン鎖を有するアクリル部と、炭素原子数6以上の化合物成分の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの、50質量%以上であるポリエステル部とを有するアクリル変性ポリエステル樹脂を使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[0018] 項1、アクリル変性ポリエステル樹脂（A）及び反応性基含有樹脂（B）を含有する水性塗料組成物であって、

該アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、

アクリル部を構成するモノマー成分として、

重量平均分子量400以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーを

含有し、

ポリエステル部を構成する成分のうち、

炭素原子数6以上の化合物の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの、50質量%以上である、水性塗料組成物。

[0019] 項2、ポリエステル部を構成する成分のうち、

炭素原子数6以上の化合物が、炭素原子数4以上のアルキレン基を有する化合物である項1に記載の水性塗料組成物。

[0020] 項3、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)のアクリル部とポリエステル部の比率が、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)(アクリル部とポリエステルの総量)に対して、アクリル部が5~40質量%、ポリエステル部が60~95質量%である項1又は2に記載の水性塗料組成物。

[0021] 項4、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)のアクリル部の水酸基価が、0~70mg KOH/gである項1~3のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

[0022] 項5、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)のポリエステル部の酸価が、0~20mg KOH/gである項1~4のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

[0023] 項6、架橋剤(C)をさらに含有する、項1~5のいずれか1項に記載の水性塗料組成物。

[0024] 項7、項1~6のいずれか1項に記載の水性塗料組成物が硬化した塗膜を有する物品。

[0025] 項8、項1~6のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を被塗物上に塗装することを含む塗膜形成方法。

発明の効果

[0026] 本発明の水性塗料組成物は、ポリオキシアルキレン鎖を有するアクリル部と、炭素原子数6以上の化合物成分の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの、50質量%以上であるポリエステル部とを有するアクリル変性ポリエステル樹脂、を含有することを主たる特徴とするものである。

[0027] 該アクリル変性ポリエステル樹脂は、アクリル部が特定量のポリオキシアルキレン鎖を有するものであることから、水系樹脂系における分散安定性に優れ、また、ポリオキシアルキレン鎖によりもたらされるバルク効果により、形成される塗着塗膜の粘性にも寄与し、未硬化の複層塗膜の混層抑制効果が発現される。さらには、ポリエステル部の一定量以上が比較的軟質な構造形成に寄与する炭素原子数6以上の化合物原料から構成されるものであることから耐チップング性等の物性にも優れている。このように機能的に構造制御されていることにより、塗料組成物の構成成分として使用した場合に、アクリル部とポリエステル部との各々の組成に基づく特徴を、効率的に発揮させることができる。

[0028] 以上により、本発明の水溶性塗料組成物によれば、仕上がり外観及び貯蔵安定性に優れ、かつ良好な塗膜物性を有することから耐チップング性に優れ、さらには塗装工程短縮のシビアな条件下における塗装作業性にも優れた水性塗料組成物を得ることができる、という効果を奏することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明の水溶性塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

[0030] 本発明の水溶性塗料組成物（以下、「本塗料」と略称する場合がある）は、アクリル変性ポリエステル樹脂（A）及び反応性基含有樹脂（B）を含有する水性塗料組成物であって、

該アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、

アクリル部を構成するモノマー成分として、

重量平均分子量400以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーを含有し、

ポリエステル部を構成する成分のうち、

炭素原子数6以上の化合物の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの、50質量%以上であることを特徴とする水性塗料組成物、である。

[0031] <アクリル変性ポリエステル樹脂（A）>

アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、

アクリル部を構成するモノマー成分として、
重量平均分子量400以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーを
含有し、

ポリエステル部を構成する成分のうち、
炭素原子数6以上の化合物の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの
、50質量%以上である。

[0032] アクリル変性ポリエステル樹脂とは、ポリエステル樹脂からなるポリエステル部が主鎖であり、それをアクリル系（共）重合体からなるアクリル部で変性したものである。変性がグラフト変性の場合は、ポリエステル部が幹ポリマー及びアクリル部が枝ポリマーであり、アクリル部がグラフト点を介してポリエステル部に結合している。

[0033] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）の製造方法は、特に限定されることなく、常法により合成することができる。具体的には例えば、不飽和基含有ポリエステル樹脂と不飽和モノマーとの混合物を重合する方法、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂とのエステル化反応による方法等を挙げることができる。

[0034] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）を、不飽和基含有ポリエステル樹脂と不飽和モノマーとの混合物を重合することによって得る方法とは、ポリエステル樹脂中の不飽和基をグラフト点として、不飽和モノマーを重合することで、該ポリエステル樹脂をアクリル変性する方法である。

[0035] 上記不飽和基含有ポリエステル樹脂を得る方法は特に限定されないが、例えば、常法によりポリエステル樹脂を合成し、ポリエステル樹脂の水酸基と酸無水物基含有不飽和モノマーとを反応させることによって、ポリエステル樹脂にグラフト点を付与することができる。ポリエステル樹脂を製造する方法としては、酸成分とアルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応が挙げられる。

[0036] あるいはまた、不飽和基を有する多塩基酸を含む酸成分と、アルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応によって不飽和基含有ポリエス

テル樹脂を合成することもできる。合成の簡便性の観点からは、不飽和基を有する多塩基酸を含む酸成分と、アルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応する方法により合成することが好ましい。なかでも特に、不飽和基を有する多塩基酸として酸無水物基含有不飽和モノマーを含む酸成分を使用することが貯蔵安定性等の観点から好ましい。

[0037] ここで該酸無水物基含有不飽和モノマーとは、1分子中に酸無水物基と不飽和基とをそれぞれ1個ずつ有する化合物である。具体的には、炭素原子数6未満の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸、無水シトラコン酸、無水メサコン酸、無水2-ペンテン二酸、無水メチレンコハク酸、無水アセチレンジカルボン酸、炭素原子数6以上の化合物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水アリルマロン酸、無水イソプロピリデンコハク酸、2,4-ヘキサジエン二酸無水物、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等の不飽和ジカルボン酸無水物が挙げられる。なかでも反応性、コスト、入手の容易さの観点から無水マレイン酸が好ましい。

[0038] 酸無水物基含有不飽和モノマー以外の酸成分としては、例えば、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、芳香族多塩基酸等を挙げるができる。

[0039] 上記脂肪族多塩基酸は、一般に、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する脂肪族化合物、該脂肪族化合物の酸無水物及び該脂肪族化合物のエステル化物である。脂肪族多塩基酸としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸；該脂肪族多価カルボン酸の無水物；該脂肪族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等を挙げるができる。脂肪族多価カルボン酸には、コハク酸、グルタル酸等の炭素原子数6未満の化合物；アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、オクタデカン二酸、クエン酸、ブタンテトラカルボン酸等の炭素原子数6以上の化合物が含まれる。上記脂肪族多塩基酸は、単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0040] 上記脂肪族多塩基酸としては、得られる塗膜の平滑性の観点から、アジピ

ン酸及び／又はアジピン酸無水物を用いることが特に好ましい。

[0041] 前記脂環族多塩基酸は、一般に、1分子中に1個以上の脂環式構造と2個以上のカルボキシル基とを有する化合物、該化合物の酸無水物及び該化合物のエステル化物である。脂環式構造は、主として4～6員環構造である。脂環族多塩基酸としては、例えば1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸等の炭素原子数6以上の脂環族多価カルボン酸；該脂環族多価カルボン酸の無水物；該脂環族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等を挙げることができる。上記脂環族多塩基酸は、単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0042] 上記脂環族多塩基酸としては、得られる塗膜の平滑性の観点から、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、を用いることが好ましく、なかでも、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸及び／又は1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物を用いることがより好ましい。

[0043] 前記芳香族多塩基酸は、一般に、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物、及び該芳香族化合物のエステル化物であって、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素原子数6以上の芳香族多価カルボン酸；該芳香族多価カルボン酸の炭素数1～4程度の低級アルキルのエステル化物等を挙げることができる。上記芳香族多塩基酸は、単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0044] 上記芳香族多塩基酸としては、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸を使用することが好ましい。

[0045] また、上記脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸及び芳香族多塩基酸以外の酸成分を使用することもできる。かかる酸成分としては、特に限定されず、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等の炭素原子数6以上の脂肪酸；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、10-フェニルオクタデカン酸等の炭素原子数6以上のモノカルボン酸；3-ヒドロキシ-4-エトキシ安息香酸等の炭素原子数6以上のヒドロキシカルボン酸等を挙げることができる。これらの酸成分は、単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0046] 前記アルコール成分としては、1分子中に2個以上の水酸基を有する多価アルコールを使用することができる。該多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の炭素原子数6未満の多価アルコール；テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシシ

バリン酸ネオペンチルグリコールエステル、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の2価アルコール；これらの2価アルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加したポリラクトンジオール；ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート等のエステルジオール化合物；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール化合物；トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、ソルビトール、マンニット等の3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加させたポリラクトンポリオール化合物；グリセリンの脂肪酸エステル化物等の炭素原子数6以上の多価アルコールを挙げることができる。

[0047] また、上記多価アルコール以外のアルコール成分を使用することも出来る。かかるアルコール成分としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の炭素原子数6未満の1価アルコール；ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等のモノアルコール；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、「カーデュラE10」（商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）等のモノエポキシ化合物と酸を反応させて得られたアルコール化合物等の炭素原子数6以上の1価アルコールを挙げることができる。

[0048] 不飽和基含有ポリエステル樹脂を得る他の方法としては、酸成分の一部としてオレイン酸及びミリスチン酸（いずれも炭素原子数6以上の化合物）のような不飽和脂肪酸を使用する方法も挙げることができる。かかる方法では不飽和脂肪酸の不飽和基をグラフト点として使用する。

[0049] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、得られる塗膜の耐チップング性及び仕上がり外観の観点から、ポリエステル部を構成する成分のうち、炭素原子数6以上の化合物の割合が、ポリエステル構成成分総量のうちの50質

量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。

[0050] 本明細書において、「ポリエステル部を構成する成分」及び「ポリエステル構成成分」とは、ポリエステル部を製造するために用いられた酸成分及びアルコール成分を指す。

[0051] 炭素原子数6以上の化合物のなかでも特に、炭素原子数4以上、特に6以上のアルキレン基を有する化合物を特に好適に使用することができる。

[0052] このような化合物としては、酸成分として、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナン二酸、ドデカン二酸等を、アルコール成分として、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等を挙げることができる。

[0053] 不飽和基含有ポリエステル樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、常法に従って行なうことができる。例えば、前記酸成分とアルコール成分とを、窒素気流中、150~250℃で、5~10時間加熱し、該酸成分とアルコール成分のエステル化反応又はエステル交換反応を行なうことにより、不飽和基含有ポリエステル樹脂を製造することができる。

[0054] 上記酸成分とアルコール成分とをエステル化反応又はエステル交換反応する際には、反応容器中に、これらを一度に添加してもよいし、一方又は両者を、数回に分けて又は連続的に添加してもよい。また、まず、不飽和基含有ポリエステル樹脂を合成した後、得られた不飽和基含有ポリエステル樹脂をハーフエステル化させて不飽和基、カルボキシル基及び水酸基含有ポリエステル樹脂とすることもできる。また、まず、不飽和基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を合成した後、上記アルコール成分を付加して不飽和基、カルボキシル基及び水酸基含有ポリエステル樹脂とすることもできる。

[0055] 前記エステル化又はエステル交換反応の際には反応を促進させるため、ジブチル錫オキサイド、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸鉛、テトラブチルチタネート、テトライソプ

ロピルチタネート等の公知の触媒を使用することができる。

[0056] また、前記不飽和基含有ポリエステル樹脂は、該樹脂の調製中又は調製後に、脂肪酸、油脂、モノエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物等で変性することができる。

[0057] 上記脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、麻実油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸、魚油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、ナタネ油脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸等を挙げることができる。油脂としては、これらの脂肪酸の脂肪酸油を挙げることができる。上記モノエポキシ化合物としては、例えば、「カージュラE10」（商品名、HEXION Specialty Chemicals社製、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル）を好適に使用することができる。

[0058] また、上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；リジントリイソシアネート等の3価以上のポリイソシアネート等の有機ポリイソシアネートそれ自体；これらの各有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、水等との付加物；これらの各有機ポリイソシアネート同士の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物等を挙げることができる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0059] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、アクリル部を構成するモノマー

成分として、重量平均分子量400以上、好ましくは800以上、より好ましくは1000以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーを含有することを特徴とするものである。

[0060] 本明細書において、「アクリル部を構成するモノマー成分」とは、アクリル部を製造するために用いられたモノマー成分を指す。モノマー成分は、不飽和モノマーである。

[0061] アクリル部を構成するモノマー成分としては、ポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマー及びその他の不飽和モノマーを使用することができる。これらの不飽和モノマーは単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0062] ポリオキシアルキレン基含有モノマーは、不飽和基とポリオキシアルキレン基を併有する不飽和モノマーであり、下記一般式(1)



[式中、AOは、炭素数2～4のオキシアルキレン単位を示す。但し、p個のオキシアルキレン単位は、同一でも異なってもよい。オキシアルキレン単位が異なる場合は、ブロック付加、ランダム付加、及び交互付加のいずれでもよい。R¹は水素原子又はメチル基、pは1～50の整数、R²は水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～9のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す。]

で表される不飽和モノマーを好適に使用することができる。オキシアルキレン単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位を構成単位として有するモノマーが好ましい。

[0063] ポリオキシアルキレン基含有モノマーの具体例としては、例えば、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコール・プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート

、オクトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール・テトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0064] 本発明の塗料組成物においては、これらのうち、重量平均分子量400以上、好ましくは800以上、より好ましくは1000以上のポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーが使用される。

[0065] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）のアクリル部を構成するモノマー成分として、ポリオキシアルキレン基含有不飽和モノマーが使用されていることにより、貯蔵安定性及び得られる塗膜の仕上り外観、ならびに塗装作業性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。

[0066] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）のアクリル部におけるポリオキシアルキレン基含有モノマーの含有量は、貯蔵安定性及び得られる塗膜の仕上り外観、ならびに塗装作業性の観点から、アクリル構成成分総量に対して、1～30質量%、特に、5～30質量%、さらに特に、10～30質量%の範囲内であることが好ましい。

[0067] また、アクリル変性ポリエステル樹脂（A）に対しては、ポリオキシアルキレン基含有モノマーの含有量は、1～5質量%、特に、1.5～5質量%

、さらに特に、2～5質量%の範囲内であることが好ましい。

[0068] その他の不飽和モノマーとしては、例えば、下記モノマー (i) ~ (x i x) 等を使用することができる。

(i) アルキル又はシクロアルキル (メタ) アクリレート : 例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロドデシル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート等。

(i i) イソボルニル基を有する不飽和モノマー : イソボルニル (メタ) アクリレート等。

(i i i) アダマンチル基を有する不飽和モノマー : アダマンチル (メタ) アクリレート等。

(i v) トリシクロデセニル基を有する不飽和モノマー : トリシクロデセニル (メタ) アクリレート等。

(v) 芳香環含有不飽和モノマー : ベンジル (メタ) アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

(v i) アルコキシシリル基を有する不飽和モノマー : ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等。

(v i i) フッ素化アルキル基を有する不飽和モノマー : パーフルオロブチ

ルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィン等。

(v i i i) マレイミド基等の光重合性官能基を有する不飽和モノマー。

(i x) ビニル化合物：N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等。

(x) カルボキシル基含有不飽和モノマー：（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等。

(x i) 水酸基含有不飽和モノマー：2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物の ϵ -カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール等。

(x i i) 含窒素不飽和モノマー：（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン化合物との付加物等。

(x i i i) 不飽和基を1分子中に2個以上有する不飽和モノマー：アリル（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等。

(x i v) エポキシ基含有不飽和モノマー：グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メ

タ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル等。

(x v) スルホン酸基を有する不飽和モノマー：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、アリルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩等。

(x v i) リン酸基を有する不飽和モノマー：アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリ(オキシエチレン)グリコール(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリ(オキシプロピレン)グリコール(メタ)アクリレート等。

(x v i i) 紫外線吸収性官能基を有する不飽和モノマー：2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等。

(x i i i) 紫外線安定性不飽和モノマー：4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピ

ペリジン等。

(x i x) カルボニル基を有する不飽和モノマー：アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等。

[0069] 本明細書において、不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味する。かかる不飽和基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基等を挙げることができる。

[0070] また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

[0071] 上記その他の不飽和モノマーとしては、少なくともその一部に、(x)カルボキシル基含有不飽和モノマー、及び(v)芳香環含有不飽和モノマーを使用することがポリエステル樹脂とのグラフト反応性、及び得られたアクリル酸変性ポリエステル樹脂(A)の水分散性の点から好ましい。

[0072] (x)カルボキシル基含有不飽和モノマー、及び(v)芳香環含有不飽和モノマーを使用する場合、その使用割合は不飽和モノマーの総量(アクリル構成成分総量)に対して、

(x)カルボキシル基含有不飽和モノマーが1～40質量%、特に、5～40質量%、さらに特に、10～40質量%の範囲内、

(v)芳香環含有不飽和モノマーが1～30質量%、特に、5～30質量%、さらに特に、10～30質量%の範囲内であることが好ましい。

[0073] アクリル変性ポリエステル樹脂(A)は、例えば、前記不飽和基含有ポリエステル樹脂と前記不飽和モノマーとを、公知の方法で共重合することによって合成することができる。

- [0074] 具体的には、例えば、反応容器中に不飽和基含有ポリエステル樹脂、不飽和モノマー、ラジカル開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を添加し、90～160℃で1～5時間加熱することにより合成することができる。また、反応温度の制御の点から、反応容器中に不飽和基含有ポリエステル樹脂を先に仕込み、他の原材料を時間をかけながら添加することもできる。
- [0075] 上記重合開始剤としては、有機過酸化物系、アゾ系等の化合物を使用することができる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物系重合開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ系重合開始剤を挙げることができる。また、上記連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン類等を挙げることができる。
- [0076] 一方、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)を、ポリエステル樹脂とアクリル樹脂とのエステル化反応によって得る方法は、ポリエステル樹脂の一部をアクリル樹脂とエステル交換反応させてグラフトする方法である。
- [0077] アクリル変性ポリエステル樹脂(A)のアクリル部とポリエステル部の比率は、塗膜物性の観点から、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)(アクリル部とポリエステル部の総量)に対して、アクリル部が、5～40質量%、特に、5～30質量%、さらに特に、5～25質量%、ポリエステル部が、60～95質量%、特に、70～95質量%、さらに特に、75～95質量%の範囲内であることが好ましい。
- [0078] アクリル変性ポリエステル樹脂(A)は、硬化性及び耐水性の観点から、水酸基価が20～200mg KOH/g、特に、30～150mg KOH/g、さらに特に、30～100mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。
- [0079] アクリル部の水酸基価は、0～70mg KOH/g、特に、0～50mg KOH/g、さらに特に、0～30mg KOH/gの範囲内であることが好

ましい。

- [0080] ポリエステル部の水酸基価は、20～200 mg KOH/g、特に、30～150 mg KOH/g、さらに特に、30～120 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。
- [0081] また、アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、水分散性の観点から、酸価が10～100 mg KOH/g、特に、15～80 mg KOH/g、さらに特に、15～60 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。
- [0082] アクリル部の酸価は、50～500 mg KOH/g、特に、80～400 mg KOH/g、さらに特に、100～300 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。
- [0083] ポリエステル部の酸価は、0～20 mg KOH/g、特に、0～15 mg KOH/g、さらに特に、0～10 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。
- [0084] また、アクリル変性ポリエステル樹脂（A）の数平均分子量は、塗膜外観、塗膜物性及び耐チップング性の観点から、1000～10000、特に、2000～10000、さらに特に、3000～10000の範囲内であることが好ましい。
- [0085] なお、本明細書において、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G3000HXL」、「TSKgel G2500HXL」及び「TSKgel G2000HXL」（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定することができる。

[0086] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）は、中和、水分散することにより水性分散液とすることができる。中和剤としては、アミン化合物及びアンモニアを使用することができる。アミン化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等を挙げることができる。なかでも特にトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンを好適に使用することができる。中和の程度は、特に限定されるものではないが、樹脂中の酸基に対して通常0.3～1.0当量の範囲内であることが好ましい。

[0087] アクリル変性ポリエステル樹脂（A）の水性分散液の水性媒体は、水のみであってもよいし、水と有機溶剤との混合物であってもよい。

[0088] 上記有機溶剤としては、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤等が好ましい。具体的には、例えば、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系溶剤等を挙げることができる。また、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤等も使用することができる。

[0089] アクリル変性ポリエステル樹脂を水性媒体中に中和、分散するには、常法に従い、例えば、中和剤を含有する水性媒体中に攪拌下、アクリル変性ポリエステル樹脂を徐々に添加する方法、アクリル変性ポリエステル樹脂を中和剤によって中和した後、攪拌下、水性媒体を添加する方法、又は該中和物を水性媒体中に添加する方法等を挙げることができる。

[0090] 反応性基含有樹脂（B）

反応性基含有樹脂はアクリル変性ポリエステル樹脂（A）以外の樹脂であり、反応性基含有樹脂の種類については、反応性基を含有する樹脂であれば、特に制限されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ウレタ

ン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0091] 反応性基とは、架橋反応をすることができる反応性を有する官能基をいう。具体的には、水酸基、酸基、カルボニル基、N-メチロールアルキルエーテル基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、カルボジイミド基、ヒドラジド基等の反応性を有する官能基をあげることができる。

[0092] 本発明においては、アクリル樹脂及びポリエステル樹脂を好適に使用することができる。以下、これらの樹脂についてさらに詳述する。

[0093] アクリル樹脂

前記アクリル変性ポリエステル樹脂（A）以外の、ビニルモノマーに代表される重合性不飽和モノマーを共重合することによって既知の方法で、合成することができるアクリル樹脂である。

[0094] アクリル樹脂は、乳化重合により合成されるもの或いは溶液重合により合成されるもののいずれであってもよく、両者を併用することによって合成されるアクリル樹脂であってもよい。溶液重合により合成する場合、反応に使用する有機溶剤としては、例えば、プロピレングリコールエーテル系、ジプロピレングリコールエーテル系等の親水性有機溶剤を使用するのが好ましい。また、水分散性の観点から、該アクリル樹脂はカルボキシル基等の酸基を有しているものが好ましい。

[0095] 乳化重合により合成する場合、例えば乳化剤の存在下で、上記モノマー成分を乳化重合させることによってアクリル樹脂を容易に得ることができる。乳化剤としては非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、及び共重合性不飽和基を有する反応性界面活性剤などが挙げられる。これらの乳化剤の1種、または2種以上の存在下で重合開始剤を使用して乳化重合することによってアクリル樹脂は得られる。アクリル樹脂は乳化重合以外にも公知の懸濁重合によっても得ることができる。

[0096] 重合性不飽和モノマーとしては、従来から公知のものが使用でき、例えば、反応性基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを

使用することができる。

- [0097] 反応性基含有重合性不飽和モノマーの反応性基としては、例えば、水酸基、酸基（カルボキシル基又は酸無水基以外を除く）、カルボニル基、N-メチロールアルキルエーテル基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシシリル基、カルボジイミド基、ヒドラジド基等の反応性を有する官能基をあげることができる。
- [0098] 水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどをあげることができる。
- [0099] 酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、カルボキシル基又は酸無水基含有重合性不飽和モノマー等をあげることができる。
- [0100] カルボキシル基又は酸無水基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -カルボキシエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸又はこれらの酸無水物を挙げることができる。
- [0101] カルボキシル基又は酸無水基以外の酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩もしくはアンモニウム塩などをあげることができる。
- [0102] カルボニル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、ホルミル

スチロール及びビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトンなどの炭素原子数4～7個のビニルアルキルケトンなどを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものは、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミドである。

[0103] N-メチロールアルキルエーテル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテルなどをあげることができる。

[0104] イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に、未ブロックイソシアネート基とラジカル重合性二重結合とをそれぞれ少なくとも1個ずつ有する化合物であって、例えば、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、m-又はp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、又は、水酸基含有重合性不飽和モノマーとジイソシアネート化合物との1:1(モル比)付加物(例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートとの等モル付加物)などをあげることができる。

[0105] エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、CYCLOMER A-200(脂環式エポキシ基含有モノマー)、CYCLOMER M-100(脂環式エポキシ基含有モノマー)等をあげることができる。

[0106] アミノ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等をあげることができる。

[0107] アルコキシシリル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、

γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリプトキシシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、ジビニルメトキシシラン、ジビニルジ- β -メトキシエトキシシランなどをあげることができる。

[0108] その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC1~C24のアルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC1~C16アルコキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等の芳香族不飽和単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン等のオレフィン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物；シクロヘキセニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、N-ブトキシ(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレートとアミン類との付加物等、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学社製品)などを挙げることができる。

[0109] アクリル樹脂の重量平均分子量は耐候性及び仕上り性等の観点から、溶液重合により合成されるものである場合、1000~200000、特に、2000~100000の範囲内であるのが好ましい。

[0110] アクリル樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、溶液重合により合

成されるものである場合、塗膜の硬化性の観点から、10～250 mg KOH/g、とくに30～150 mg KOH/gであるのが好ましい。また、乳化重合により合成されるものである場合、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、水酸基価は、5～150 mg KOH/g、特に10～90 mg KOH/gであるのが好ましい。

[0111] アクリル樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、溶液重合により合成されるものである場合、水性塗料中での分散安定性及び塗膜の硬化性、付着性の観点から、3～150 mg KOH/g、特に5～70 mg KOH/gであるのが好ましい。また、乳化重合により合成されるものである場合、塗膜の耐水性の観点から、酸価は、0.01～100 mg KOH/g、特に0.1～75 mg KOH/gであるのが好ましい。

[0112] アクリル樹脂が酸基を有するものであり、水分散する場合、水への混合及び分散を容易にするため、中和剤により中和を行なうのが、水分散性を向上させる観点から好ましい。

[0113] 中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、などの第1級モノアミン化合物；ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミンなどの第2級モノアミン化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミンなどの第3級モノアミン化合物；エチレンジアミン、ジエレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン

などのポリアミン化合物；ピリジン；モルホリン等をあげることができる。

[0114] これらのうち、第1級モノアミン化合物、第2級モノアミン化合物、第3級モノアミン化合物、ポリアミン化合物を使用するのが好ましい。

[0115] ポリエステル樹脂

既知の方法で、常法に従い、多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させることによって合成することができるポリエステル樹脂である。また、水分散性の観点から、該ポリエステル樹脂としては、カルボキシル基等の酸基を有しているものが好ましい。

[0116] 多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、及びこれらの無水物などをあげることができる。

[0117] また、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、ネオペンチル

グリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルなどのグリコール化合物、これらのグリコール化合物に ϵ -カプロラクトンなどのラクトン化合物を付加したポリラクトンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのポリエステルジオール類、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、スピログリコール、ジヒドロキシメチルトリシクロデカン、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、トリグリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、並びに、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、2,2-ジメチロールヘキサン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸等のヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。

[0118] また、ポリエステル樹脂として、あまに油脂肪酸、やし油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸などの(半)乾性油脂肪酸などで変性した脂肪酸変性ポリエステル樹脂も使用することができる。これらの脂肪酸の変性量は一般に油長で30重量%以下であることが適している。また、ポリエステル樹脂は安息香酸などの一塩基酸を一部反応させたものであってもよい。

[0119] また、ポリエステル樹脂としては、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドなどの α -オレフィンエポキシド、カーデュラE10(ジャパンエポキシレジン社製、商品名、合成高分岐飽和脂肪酸のグリシジルエステル)などのモノエポキシ化合物などをポリエステル樹脂の酸基と反応させたものであってもよい。

[0120] ポリエステル樹脂へカルボキシル基を導入する場合、例えば、水酸基含有ポリエステルに無水酸を付加し、ハーフエステル化することで導入することもできる。

- [0121] ポリエステル樹脂が水酸基を有する場合、その水酸基価は、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、10～250 mg KOH/g、特に40～170 mg KOH/gであるのが好ましい。
- [0122] ポリエステル樹脂が酸基を有する場合、その酸価は、塗膜の耐水性及び付着性の観点から、5～100 mg KOH/g、特に10～60 mg KOH/gであるのが好ましい。
- [0123] ポリエステル樹脂の数平均分子量は、塗膜の耐水性及び硬化性の観点から、1000～100000、特に1000～50000であるのが好ましい。
- [0124] ポリエステル樹脂が、酸基を有するものであり、水分散する場合、水への混合及び分散を容易にするため、中和剤により中和を行なうのが、水分散性を向上させる観点から好ましい。
- [0125] 中和剤としては、前記アクリル樹脂で例示したものを同様に使用することができる。
- [0126] 架橋剤 (C)
本願発明の水性樹脂組成物は、架橋剤 (C) をさらに含有することができる。架橋剤 (C) は、特に制限されるものではなく、アクリル変性ポリエステル樹脂 (A) が架橋反応性基を有する場合の架橋反応性基、反応性基含有樹脂 (B) が有する反応性基に応じて、該反応性基と反応性を有する架橋剤を使用することができる。
- [0127] 架橋剤 (C) としては、具体的には、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ポリヒドラジド化合物、ポリセミカルバジド化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、エポキシ化合物、ポリカルボン酸などをあげることができる。硬化剤は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。
- [0128] 上記アミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分メチロール化アミノ樹脂又は完全メチロール化アミノ樹脂を使用することができる。アミノ成分としては、例えば、メラミン、尿素、ベン

ゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。アルデヒド成分としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等が挙げられる。

[0129] また、上記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基を、適当なアルコールによって、部分的に又は完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、2-エチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等が挙げられる。

[0130] アミノ樹脂としては、メラミン樹脂が好ましい。特に、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したブチルエーテル化メラミン樹脂、部分又は完全メチロール化メラミン樹脂のメチロール基をメチルアルコール及びブチルアルコールで部分的に又は完全にエーテル化したメチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂が好ましく、メチル-ブチル混合エーテル化メラミン樹脂がより好ましい。

[0131] 上記メラミン樹脂は、重量平均分子量が400~6,000であるのが好ましく、500~4,000であるのがより好ましく、600~3,000であるのがさらに好ましい。

[0132] メラミン樹脂としては市販品を使用することができる。市販品の商品名としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル203」、「サイメル204」、「サイメル211」、「サイメル212」、「サイメル238」、「サイメル251」、「サイメル253」、「サイメル254」、「サイメル303」、「サイメル323」、「サイメル324」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル370」、「サ

イメル380」、「サイメル385」、「サイメル1156」、「サイメル1158」、「サイメル1116」、「サイメル1130」（以上、日本サイテックインダストリーズ社製）；「レジミン735」、「レジミン740」、「レジミン741」、「レジミン745」、「レジミン746」、「レジミン747」（以上、モンサント社製）；「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバン20SE」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン28-60」（以上、三井化学社製）；「スミマールM55」、「スミマールM30W」、「スミマールM50W」（以上、住友化学社製）；等を挙げることができる。

[0133] 架橋剤（C）としてメラミン樹脂を使用する場合、硬化触媒として、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸；該スルホン酸とアミンとの中和塩；リン酸エステル化合物とアミンとの中和塩等を使用することができる。

[0134] ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。

[0135] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、具体的には、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及びこれらポリイソシアネートの誘導体などをあげることができる。

[0136] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネート、例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナト

メチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタンなどの脂肪族トリイソシアネートなどを挙げるができる。

[0137] 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）もしくはその混合物、ノルボルナンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 6-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、3-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-2-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-2-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタンなどの脂環族トリイソシアネートなどをあげることができる。

[0138] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-もしくは1, 4-キシリレンジイソシアネートまたはその混合物、 ω , ω' -ジイソシア

ナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名:テトラメチルキシリレンジイソシアネート)もしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼンなどの芳香脂肪族トリイソシアネートなどをあげることができる。

[0139] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4'-または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエンなどの芳香族トリイソシアネート、例えば、ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの芳香族テトライソシアネートなどをあげることができる。

[0140] また、ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、イソシアヌレート、オキサジアジントリオン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、ポリメリックMDI)及びクルードTDI等を挙げることができる。

[0141] また、ポリイソシアネート化合物として、ブロック剤により、遊離のイソシアネート基を封鎖したブロック化ポリイソシアネート化合物を使用することもできる。ブロック化ポリイソシアネート化合物は、例えば、100℃以上、好ましくは130℃以上に加熱することにより、イソシアネート基が再生し、反応性基と容易に反応することができる。

[0142] かかるブロック剤としては、例えば、例えば、フェノール、クレゾール、

キシレノール、ニトロフェノール、エチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、ブチルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸メチルなどのフェノール系； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタムなどのラクタム系；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ラウリルアルコールなどの脂肪族アルコール系；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールなどのエーテル系；ベンジルアルコール；グリコール酸；グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチルなどのグリコール酸エステル；乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの乳酸エステル；メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアルコール系；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系；ブチルメルカプタン、 t -ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系；コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、 N -フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミンなどアミン系；イミダゾ-

ル、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール系；3, 5-ジメチルピラゾールなどのピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、ジフェニル尿素などの尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニルなどのカルバミン酸エステル系；エチレンイミン、プロピレンイミンなどのイミン系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリなどの亜硫酸塩系などのブロック剤を挙げることができる。

[0143] 架橋剤（C）としてポリイソシアネート化合物を使用する場合、硬化触媒として、有機錫化合物等を用いることができる。

[0144] ポリイソシアネート化合物は、例えば、水酸基或いはアミノ基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0145] ポリヒドラジド化合物は、1分子中に2個以上のヒドラジド基を有する化合物である。

[0146] ポリヒドラジド化合物としては、例えば、蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどの2～18個の炭素原子を有する飽和脂肪族カルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸のジヒドラジド；炭酸ジヒドラジドなどの炭酸のポリヒドラジド；フタル酸、テレフタル酸又はイソフタル酸ジヒドラジド、ならびにピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジド又はテトラヒドラジドなどの芳香族ポリカルボン酸のポリヒドラジド；ニトリロトリ酢酸トリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジドなどの脂肪族トリヒドラジド；エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジドなどのテトラヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジン又はヒドラジン水化物（ヒドラジンヒドロード）と反応させてなるポリヒドラジド（特公昭52-22878号参照）などをあげることができる。

[0147] 上記ポリヒドラジド化合物は、疎水性が強すぎると水分散化が困難となり

、均一な架橋塗膜が得られないことから、適度な親水性を有する比較的低分子量（300以下程度）の化合物を使用することが好ましい。このようなポリヒドラジド化合物としては、例えば、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド等の如くC4～C12のジカルボン酸のジヒドラジド化合物が挙げられる。

[0148] ポリヒドラジド化合物は、例えば、カルボニル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0149] ポリセミカルバジド化合物は、1分子中に2個以上のセミカルバジド基を有する化合物である。

[0150] ポリセミカルバジド化合物としては、例えば、脂肪族、脂環族又は芳香族のビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート又はそれから誘導されるポリイソシアネート化合物にN，N-ジメチルヒドラジン等のN，N-置換ヒドラジンや上記例示のヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド、該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルとポリオール類やポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド（例えば、特開平8-151358号参照）；該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物等のセミカルバジド基を有する化合物；ビスアセチルジヒドラゾン等のヒドラゾン基を有する化合物等をあげることができる。

[0151] ポリセミカルバジド化合物は、例えば、カルボニル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0152] カルボジイミド基含有化合物は、例えば、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基同士を脱二酸化炭素反応せしめることにより得られる化合物である。

[0153] 該当する市販品としては、例えば、「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」、「カルボジラ

イトE-01」、「カルボジライトE-02」（いずれも日清紡社製、商品名）などをあげることができる。

[0154] カルボジイミド基化合物は、例えば、カルボキシル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0155] オキサゾリン基含有化合物としては、オキサゾリン基を有する重合体、例えばオキサゾリン基を有する重合性不飽和モノマーを、必要に応じその他の重合性不飽和モノマーと従来公知の方法（例えば溶液重合、乳化重合等）によって共重合させることにより得られる（共）重合体を挙げることができる。

[0156] オキサゾリン基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどを挙げることができる。

[0157] 上記のその他の重合性不飽和モノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1~24個のアルキルまたはシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数2~8個のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上適宜選

択される。

[0158] オキサゾリン基含有化合物は、例えば、カルボキシル基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0159] エポキシ化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物である。具体的には、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等のジエポキシ化合物、エポキシ基含有アクリル樹脂等をあげることができる。

[0160] エポキシ化合物は、例えば、酸基又はアミノ基を含有する樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0161] ポリカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多塩基酸類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多塩基酸類；ポリオールと1,2-酸無水物との付加反応により生成するハーフエステル；ポリエポキシドとポリエポキシドのエポキシ基に対して2当量以上の1,2-酸無水物との付加反応生成物；カルボキシル基含有アクリル系重合体；酸無水基をハーフエステル化してなる基を有するアクリル系重合体；カルボキシル基含有ポリエステル系重合体等が挙げることができる。

[0162] ポリカルボン酸は、例えば、エポキシ基又はカルボジイミド基含有樹脂の架橋剤として使用することができる。

[0163] 水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物中のアクリル変性ポリエステル樹脂(A)((A)成分)及び反応性基含有樹脂(B)((B)成分)、並びに任意選択で含有する架橋剤(C)((C)成分)の量は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の樹脂固形分総量を基準として、アクリル変性ポリエステル樹脂(A)が1~50質量%、好ましくは1~40質量%、さらに好ましくは3~30質量%、反応性基含有樹脂(B)が1~99質量%、好ましくは1~9

0質量%、さらに好ましくは5～80質量%、架橋剤（C）が、0～60質量%、好ましくは0～40質量%、さらに好ましくは0～30質量%の範囲内であるのが適している。

[0164] 本発明の水性塗料組成物には、必要に応じて、顔料を使用することができる。顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料等の着色顔料；タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等の体質顔料；アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末等の光輝性顔料等を好適に用いることができる。

[0165] 顔料の配合量は、（A）成分及び（B）成分、並びに任意選択で含有される（C）成分の樹脂固形分総量を基準として、一般に0～250質量%、特に3～150質量%の範囲内が適している。

[0166] 本発明の水性塗料組成物には、さらに必要に応じて、硬化触媒、分散剤、沈降防止剤、有機溶剤、消泡剤、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤等を適宜使用することができる。

[0167] 本発明の水性塗料組成物は、溶媒が水を主体とするものである。

[0168] 本発明の水性塗料組成物は、耐チップング性等の塗膜性能及び塗面平滑性等の仕上り外観に優れた塗膜を得ることができ、貯蔵安定性にも優れているので、例えば、建材用、建築用、自動車用等の塗料組成物として使用するのが適している。

[0169] 本発明の水性塗料組成物の塗装は、従来から知られている方法、例えば、ローラー塗装、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、回転霧化塗装、カーテンコート塗装などにより行なうことができる。これらの塗装方法においては、必要に応じて、静電印加を行なってもよい。また、かかる塗装方法は、所望の膜厚が得られるまで、1回ないし数回に分けて行うことができる。その膜厚は硬化塗膜に基いて、3～100 μm 、特に5～60 μm の範囲

内が好ましく、その塗膜は、例えば、室温～170℃で、必要に応じて加熱することにより硬化させることができる。加熱硬化は、それ自体既知の加熱手段、例えば、熱風炉、電気炉、電磁誘導加熱炉等の乾燥炉を用いて行うことができる。必要に応じて加熱硬化を行なう前に溶媒等の揮発成分の揮散を促進するために、50～80℃程度の温度で3～10分間程度のプレヒートを行なってもよい。

[0170] 被塗物としては、特に制限はなく、例えば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板等の金属素材；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類、各種のFRP等のプラスチック素材；コンクリート面、モルタル面、スレート板、瓦、PC板、ALC板、セメント、セメントケイ酸カルシウム板、陶磁器、タイル、ガラス、木材、石材、塗膜面等が好ましい。これらの内、金属素材及びプラスチック素材が好ましい。

[0171] また、これらにより形成される自動車、二輪車、コンテナ等の各種車両の車体、建材等であってもよい。

[0172] また、該被塗物は、金属基材や上記車体等の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化物処理等の表面処理が施されたものであってもよい。

[0173] また、これらの被塗物はあらかじめ、下塗塗装（例えばカチオン電着塗装など）及び場合によりさらに中塗塗装等を行なったものであってもよい。

[0174] また、被塗物はさらに、中塗塗面上に、着色塗料等による塗膜が形成されてなるものであってもよい。

[0175] 本発明の水性塗料組成物は、その使用に際して、必要に応じて水及び／又は有機溶剤等を添加して希釈し、適正粘度に調整することにより塗装することができる。

[0176] 適正粘度は、塗料組成により異なるが、例えば、B型粘度計6回転の測定条件で、20℃において、通常1000~7000 mPa・s程度、好ましくは2000~5000 mPa・s程度の粘度である。

[0177] また、上記において、本塗料の塗装固形分濃度は、通常、5~70質量%程度、好ましくは10~50質量%程度である。

実施例

[0178] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

[0179] アクリル変性ポリエステル樹脂(A)の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌機、加熱装置及び精留塔を具備した反応装置に、イソフタル酸19.0部、アジピン酸32.4部、無水マレイン酸0.7部、及び1,6-ヘキサジオール45.1部を仕込み、攪拌しながら160℃まで昇温した。次いで、内容物を160℃から230℃まで3.5時間かけて徐々に昇温し、精留塔を通して生成した縮合水を留去した。230℃で90分間反応を続けた後、精留塔を水分離器と置換し、内容物にトルエン約4部を加え、水とトルエンを共沸させて縮合水を除去した。トルエン添加の1時間後から酸価の測定を開始し、酸価が6未満になったことを確認して加熱を停止し、トルエンを減圧除去した後、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル20部を加え希釈し、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(Mw1000)2.1部を加えた。

[0180] 次いで反応液を130℃まで冷却し、これにスチレン3部、アクリル酸3.3部、n-ブチルアクリレート6.6部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.75部の混合物を30分間かけて滴下した。その後、130℃で30分間熟成し、追加触媒として、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.05部を添加してさらに1時間熟成した。

[0181] その後、反応液を85℃まで冷却し、ジメチルエタノールアミンで中和し

、脱イオン水を加え、水分散を行い、固形分40%のアクリル変性ポリエステル樹脂(A1)の水分散体を得た。得られたアクリル変性ポリエステル樹脂(A1)は、酸価30mg KOH/g、水酸基価47mg KOH/g、数平均分子量3000(ポリエステル部の数平均分子量1850)であった。

[0182] 製造例2~19及び21

組成を下記表1に示すように変更する以外は、製造例1と同様にして各アクリル変性ポリエステル樹脂(A2)~(A19)及び(A21)の水分散体を得た。

[0183] 製造例20

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン22.3部、ネオペンチルグリコール12.9部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール19.6部、アジピン酸19.1部及びイソフタル酸33.9部を仕込み、攪拌しながら160℃まで昇温した。次いで、内容物を160℃から230℃まで3.5時間かけて徐々に昇温し、精留塔を通して生成した縮合水を留去した。230℃で90分間反応を続けた後、精留塔を水分離器と置換し、内容物にトルエン約4部を加え、水とトルエンを共沸させて縮合水を除去した。トルエン添加の1時間後から酸価の測定を開始し、酸価が6未満になったことを確認して加熱を停止し、トルエンを減圧除去した後、170℃まで冷却した。その後、無水トリメリット酸4.3部を添加し、170℃で30分間付加反応を行った後、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル20部を添加して希釈した。

[0184] 希釈して得られた液を85℃まで冷却し、ジメチルエタノールアミンで中和し、脱イオン水を加え、水分散を行い、固形分40%のポリエステル樹脂(A20)の水分散体を得た。得られたポリエステル樹脂(A20)は、酸価30mg KOH/g、水酸基価167mg KOH/g、数平均分子量1200であった。

[0185] 得られた各アクリル変性ポリエステル樹脂(A)の水分散体の各特数値を

併せて下記表 1 に示す。表中「PE/Ac比」は、アクリル変性ポリエステル樹脂 (A) のアクリル部とポリエステル部との総量に対する、アクリル部 (Ac) 及びポリエステル部 (PE) それぞれの質量%を示す。

[0186] また、「ポリエステル特数値」として、各アクリル変性ポリエステル樹脂 (A) のポリエステル部の数平均分子量、酸価及び水酸基価、並びに、ポリエステル部を構成する成分のうち炭素原子数 6 以上の化合物の割合 (表中、「C6 以上の割合 (%)」) を下記表に示す。また、「アクリル特数値」として、各アクリル変性ポリエステル樹脂 (A) のアクリル部の酸価及び水酸基価を下記表に示す。

[0187] なお、アクリル変性ポリエステル樹脂 (A18)、(A19) 及び (A21) の各水分散体は比較例用である。

[0188] また、ポリエステル樹脂 (A20) の水分散体は比較例用である。ポリエステル樹脂 (A20) は、便宜上、以下の表 1～表 5 中では、アクリル変性ポリエステル樹脂 (A) 欄に A20 として記載している。

[0189]

[0190] [表2]

表1 (その2)

		製造例																			
アクリル変性ポリエステル樹脂(A)		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21										
		A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21										
発成分	C6以上	20.2	19.5	16.2	18.9	19.2	17.9	19.0	19.0	33.9	20.5										
	C6未満	34.4		9.5	32.1	31.6	30.5	32.4	32.4	19.1	16.8										
アルコール成分	無水コハク酸		22.8	12.4							12.4										
	無水マレイン酸	0.8	0.8	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7		0.8										
	1,5-ヘキサジオール	0.0	46.3		40.3	45.5	42.4	45.1	45.1												
	2-プロパル-2-エチル-1,3-プロパンジオール			52.2							19.6										
付加酸	トリメチロールアミン				5.2					22.3											
	ネオペンチルグリコール	42.6								12.9	43.2										
ポリエステル特数値	無水トリメチロール									4.3											
	数平均分子量	1750	1800	2000	1850	1600	1850	1850	1850	1200	1700										
	酸値(mgKOH/g)	5	5	5	5	5	5	5	5	30	5										
	水酸基値(mgKOH/g)	59	57	48	60	66	55	55	55	167	58										
芳香環含有スチレンカルボキシルOH基含有その他	C6以上の割合(%)	55.7%	73.7%	85.7%	99.2%	99.2%	99.2%	99.2%	99.2%	84.7%	39.8%										
	芳香環含有スチレンカルボキシルOH基含有その他	3.0	3.0	3.0	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3	3.0	3.0										
重合性不飽和モノ	2-エチルヘキシルアクリレート	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3		3.3										
	n-プロパルアクリレート																				
アクリル部	メキシホリエチレングリコールメタクリレート(Mw200)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	9.8	6.6	6.6		6.6										
	メキシホリエチレングリコールメタクリレート(Mw400)									2.1											
	メキシホリエチレングリコールメタクリレート(Mw1000)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.8				2.1										
	メキシホリエチレングリコールメタクリレート(Mw4000)																				
開始剤	ホリエチレンジクロムジアクリレート(Mw400)																				
	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエート	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8		0.8										
アクリル特数値	酸値(mgKOH/g)	171	171	171	171	171	132	171	171		171										
	水酸基値(mgKOH/g)	0	0	0	0	0	0	0	0		0										
特数値	数平均分子量	3000	3000	3000	3000	3000	3200	3000	3000	1200	3000										
	酸値(mgKOH/g)	30	30	30	30	30	30	30	30		30										
	水酸基値(mgKOH/g)	50	48	41	68	56	44	47	47	167	50										
	PE/AC比	85	85	85	85	85	80	85	85	100	85										
	wt	Ac	15	15	15	15	20	15	15	0	15										

[0191] 反応性基含有樹脂 (B) の製造水酸基含有ポリエステル樹脂 (B 1) の製造

製造例 2 2

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器及び水分離器を備えた反応容器に、トリメチロールプロパン 174 部、ネオペンチルグリコール 327 部、アジピン酸 352 部、イソフタル酸 109 部及び 1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 101 部を仕込み、160℃から230℃まで3時間かけて昇温させた後、生成した縮合水を水分離器により留去させながら230℃で保持し、酸価が3 mg KOH/g 以下となるまで反応させた。この反応生成物に、無水トリメリット酸 59 部を添加し、170℃で30分間付加反応を行った後、50℃以下に冷却し、2-(ジメチルアミノ)エタノールを酸基に対して当量添加し中和してから、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度 45%、pH 7.2 の水酸基含有ポリエステル樹脂 (B 1) 溶液を得た。得られた水酸基含有ポリエステル樹脂は、酸価が 35 mg KOH/g、水酸基価が 128 mg KOH/g、数平均分子量が 1,480 であった。

[0192] 水酸基含有アクリル樹脂 (B 2) の製造

製造例 2 3

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 30 部を仕込み 85℃に昇温後、スチレン 6 部、メチルメタクリレート 30 部、n-ブチルアクリレート 25 部、2-エチルヘキシルアクリレート 20 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 13 部、アクリル酸 6 部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 10 部及び 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2 部の混合物を 4 時間かけてフラスコに滴下し、滴下終了後 1 時間熟成した。その後さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテル 5 部及び 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1 部の混合物を 1 時間かけてフラスコに滴下し、滴下終了後 1 時間熟成した。

さらに2-(ジメチルアミノ)エタノール7.4部を添加して中和し、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度40%の水酸基含有アクリル樹脂(B2)溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は47 mg KOH/g、水酸基価は51 mg KOH/g、重量平均分子量は50000であった。

[0193] 水酸基含有アクリル樹脂(B3)の製造

製造例24

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水145部、Newcol 562 SF(注1)1.2部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物1のうちの全量の1%及び3%過硫酸アンモニウム水溶液5.2部とを反応容器内に導入し80℃で15分間保持した。その後、残りのモノマー乳化物1を3時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後1時間、熟成を行なった。その後、下記のモノマー乳化物2を2時間かけて滴下し、1時間熟成した後、1.5%ジメチルエタノールアミン水溶液89部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過しながら排出し、平均粒子径100 nm、酸価30.7 mg KOH/gで水酸基価22.1 mg KOH/gの水酸基含有アクリル樹脂(B3)(固形分25.2%)を得た。

(注1) Newcol 562 SF; 日本乳化剤社製、商品名、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム、有効成分60%。

[0194] モノマー乳化物1: 脱イオン水94.3部、メチルメタクリレート17部、n-ブチルアクリレート80部、アリルメタクリレート3部及びNewcol 562 SF 1.2部を混合攪拌して、モノマー乳化物1を得た。

[0195] モノマー乳化物2: 脱イオン水39部、メチルメタクリレート15.4部、n-ブチルアクリレート2.9部、ヒドロキシエチルアクリレート5.9部、メタクリル酸5.1部及びNewcol 562 SF 0.5部を混合攪拌して、モノマー乳化物2を得た。

[0196] 水性塗料組成物（水性中塗塗料）の製造

実施例 1

製造例 1 で得たアクリル変性ポリエステル樹脂（A 1）溶液 38 部（樹脂固形分 15 部）、「JR-806」（商品名、テイカ社製、ルチル型二酸化チタン）120 部、「カーボン MA-100」（商品名、三菱化学社製、カーボンブラック）1 部、「バリエース B-35」（商品名、堺化学工業社製、硫酸バリウム粉末、平均一次粒子径 0.5 μm ）15 部、「MICRO ACE S-3」（商品名、日本タルク社製、タルク粉末、平均一次粒子径 4.8 μm ）10 部及び脱イオン水 20 部を混合し、2-（ジメチルアミノ）エタノールで pH 8.5 に調整した後、ペイントシェーカーで 30 分間分散して顔料分散ペーストを得た。

[0197] 次に、得られた顔料分散ペースト 204 部、製造例 22 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂（B 1）溶液 11 部（樹脂固形分 5 部）、製造例 23 で得た水酸基含有アクリル樹脂（B 2）溶液 50 部（樹脂固形分 20 部）、メラミン樹脂（C 1）（メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 80%、重量平均分子量 800）38 部（樹脂固形分 30 部）、及びポリウレタン樹脂（B 4）（ユーコート UX-485、三洋化成社製、ポリカーボネート系、固形分 40%）75 部（樹脂固形分 30 部）を均一に混合した。

[0198] 次いで、得られた混合物に、「UH-752」（商品名、ADEKA 社製、ウレタン会合型増粘剤）、2-（ジメチルアミノ）エタノール及び脱イオン水を添加し、pH 8.5、固形分濃度 50%、20℃における B 型粘度計 6 回転測定条件での粘度が 3000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である水性中塗塗料 No. 1 を得た。

[0199] 実施例 2～20 及び比較例 1～4

実施例 1 において、アクリル変性ポリエステル樹脂及び配合組成を下記表 2 に示す通りとする以外は、実施例 1 と同様にして、pH 8.5、固形分濃度 50 質量%、20℃における B 型粘度計 6 回転測定条件での粘度が 3000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である各水性中塗塗料 No. 2～24 を得た。

[0200] 水性中塗塗料 No. 21～24 は比較例である。

[0201] 実施例 21～40 及び比較例 5～8

実施例 1～20 及び比較例 1～4 で得られた各水性中塗塗料 No. 1～24 について、以下の評価試験を行った。評価結果を併せて下記表 2 に示す。

[0202] 貯蔵安定性：30℃で30日間貯蔵後の、B型粘度計による6回転粘度の初期粘度からの変化率を評価した。増減粘50%以内であれば実用レベルである。

[0203] $\Delta B6 (\%) = 100 \times (\text{貯蔵後粘度} - \text{初期粘度}) / \text{初期粘度}$

また、試験板の作成は以下の様に実施し、耐チップング性及び仕上り外観（鮮映性、耐ワキ性、耐タレ性）の評価を行った。

[0204] （試験用被塗物の作製）

リン酸亜鉛化成処理を施した冷延鋼板に、「エレクロンGT-10」（商品名、関西ペイント社製、カチオン電着塗料）を乾燥膜厚20 μm となるように電着塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させて試験用被塗物とした。

[0205] （試験板の作製）

上記試験用被塗物に、各水性中塗塗料を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚40 μm となるように静電塗装し、5分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、140℃で30分間加熱して中塗塗膜を形成した。さらに該中塗塗膜上に「WBC-713T No. 1F7」（商品名、関西ペイント社製、アクリルメラミン樹脂系水性ベースコート塗料、シルバー塗色）を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚15 μm となるように静電塗装し、ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロンKINO-1210」（商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料）を硬化膜厚が35 μm となるように静電塗装し、クリヤ塗膜を形成した。7分間放置した後、140℃で30分間加熱して、上記ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜を硬化させることにより各試験板を作

製した。

[0206] 耐チップング性：スガ試験機社製の飛石試験機JA-400型（チップング試験装置）の試片保持台に試験板を設置し、 -20°C において、30cmの距離から0.392MPa（4kgf/cm²）の圧縮空気により、粒度6号の花崗岩碎石100gを試験板に45度の角度で衝突させた。その後、得られた試験板を水洗して、乾燥し、塗面に布粘着テープ（ニチバン社製）を貼着して、それを剥離した後、塗膜のキズの発生程度等を目視で観察し、下記基準により評価し、実用レベルはS又はAである。

S：キズの大きさが極めて小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

A：キズの大きさが小さく、電着面や素地の鋼板が露出していない

B：キズの大きさは小さいが、電着面や素地の鋼板が露出している

C：キズの大きさはかなり大きく、素地の鋼板も大きく露出している。

[0207] 鮮映性：「Wave Scan DOI」（商品名、BYK Gardner社製）によって測定されるLW値及びSW値を用いて評価した。LW値は、1.2～20mm程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の平滑性が高いことを示す。また、SW値は、0.16～1.2mm程度の波長の表面粗度の振幅の指標であり、測定値が小さいほど塗面の肉持ち感、つや、光沢感が高いことを示す。

実用レベルはLW値は15以下、SW値は20以下である。

[0208] 耐ワキ性：単位面積（30×15cm）あたりのワキピン（ワキ気泡跡のピンホール）の発生個数により評価した。

[0209] 耐タレ性：別途、15×20cmの大きさとし、右上端から左に10cm、下に4cmの位置に直径1cmの穴を設けた試験用被塗物を用いて、塗料塗装後は垂直に立てた状態で加熱を行う以外は同様にして試験板を作成し、穴下部からのタレ長さにより以下の基準により評価した。下記基準のA又はBであれば、実用レベルである。

A：タレの発生なし

B：タレ長さ2mm未満のタレ有り

[0212] 実施例 4 1 ~ 6 0 及び比較例 9 ~ 1 2

『(試験板の作製)』を以下のようにする以外は、上記実施例 2 1 ~ 4 0 及び比較例 5 ~ 8 と同様に試験板を作成して、同様に耐チップング性及び仕上り外観(鮮映性、耐ワキ性、耐タレ性)の評価を行った。評価結果を下記表 3 に示す。

[0213] (試験板の作製)

上記試験用被塗物に、各水性中塗塗料を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 4 0 μm となるように静電塗装し、2 分間放置後、該未硬化の中塗塗膜上に「WBC-713T No. 1F7」(商品名、関西ペイント社製、アクリルメラミン樹脂系水性ベースコート塗料、シルバー塗色)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚 1 5 μm となるように静電塗装し、5 分間放置後、8 0 °C で 3 分間プレヒートを行なった。

[0214] 次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロン K I N O - 1 2 1 0」(商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料)を硬化膜厚 3 5 μm となるように静電塗装し、7 分間放置した後、1 4 0 °C で 3 0 分間加熱して、中塗塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜からなる該複層塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

[0215] [表5]

表3(その1)

			実施例											
			41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
水性中塗塗料No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
塗膜性能	耐ワキ性	ワキ発生個数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	耐タレ性		A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A
	鮮映性	LW	13	14	13	12	12	14	14	14	12	13	13	13
		SW	16	17	19	18	20	16	20	16	19	19	19	20
耐チップング性		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	A	A	

[0216] [表6]

表3(その2)

			比較例											
			53	54	55	56	57	58	59	60	9	10	11	12
水性中塗塗料No.			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
塗膜性能	耐ワキ性	ワキ発生個数	0	0	0	0	0	0	0	0	2	8	10	0
	耐タレ性		A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	
	鮮映性	LW	13	13	13	14	14	12	15	15	15	15	12	13
		SW	18	18	19	17	17	19	17	16	20	19	32	16
耐チップング性		A	A	S	S	S	A	S	A	S	S	A	B	

[0217] 水性塗料組成物（水性ベースコート塗料）の製造

実施例 6 1

製造例 2 2 で得た水酸基含有ポリエステル樹脂（B 1）溶液 6 6. 7 部（樹脂固形分 3 0 部）に、攪拌しながらサイメル 3 2 5（日本サイテックインダストリーズ社製、メチル／ブチル混合エーテル化メラミン樹脂、固形分 8 0 %）3 7. 5 部（樹脂固形分 3 0 部）、製造例 2 4 で得た水酸基含有アクリル樹脂（B 3）（固形分 2 5. 2 %）7 9. 4 部（樹脂固形分 2 0 部）、及び製造例 1 で得たアクリル変性ポリエステル樹脂（A 1）溶液 5 0 部（樹脂固形分 2 0 部）を順次添加して均一に混合した。

[0218] その後、アルミ顔料分として 2 0 部となる量のアルミペースト G X 1 8 0 A（旭化成社製、アルミニウムフレークペースト）を攪拌しながら添加して混合分散し、さらに、プライマル A S E - 6 0（ロームアンドハース社製、アルカリ増粘型アクリルエマルジョン系増粘剤）、ジメチルエタノールアミン及び脱イオン水を添加して p H 8. 0、固形分濃度 2 5 質量%、2 0 °C における B 型粘度計 6 回転測定条件での粘度が 4 0 0 0 m P a. s である水性ベースコート塗料 N o. 1 を得た。

[0219] 実施例 6 2 ~ 8 0 及び比較例 1 3 ~ 1 6

実施例 6 1 において、配合組成を下記表 4 に示す通りとする以外は、実施例 6 1 と同様にして、p H 8. 0、固形分濃度 2 5 質量%、2 0 °C における B 型粘度計 6 回転測定条件での粘度が 4 0 0 0 m P a. s である各水性ベースコート塗料 N o. 2 ~ 2 4 を得た。

[0220] 水性ベースコート塗料 N o. 2 1 ~ 2 4 は比較例である。

[0221] 実施例 8 1 ~ 1 0 0 及び比較例 1 7 ~ 2 0

実施例 6 1 ~ 8 0 及び比較例 1 3 ~ 1 6 で得られた各水性ベースコート塗料 N o. 1 ~ 2 4 について、以下の評価試験を行った。

[0222] 『（試験板の作製）』を以下のようにする以外は、上記実施例 2 1 ~ 4 0 及び比較例 5 ~ 8 と同様に試験板を作成して、同様に耐チップ性及び仕上り外観（鮮映性）の評価を行い、また前記と同様にして初期粘度に対する

貯蔵後の増粘率により貯蔵安定性の評価を行った。評価結果を併せて下記表4に示す。

[0223] (試験板の作製)

前記試験用被塗物に、水性中塗り塗料X(※下記参照)を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚20 μ mとなるように静電塗装し、5分間放置後、80 $^{\circ}$ Cで3分間プレヒートを行なった。次いで、該未硬化の中塗り塗膜上に各水性ベースコート塗料を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚15 μ mとなるように静電塗装し、5分間放置後、80 $^{\circ}$ Cで3分間プレヒートを行なった。

[0224] 次いで、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロンKINO-1210」(商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料)を硬化膜厚35 μ mとなるように静電塗装し、7分間放置した後、140 $^{\circ}$ Cで30分間加熱して、中塗り塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜からなる該複層塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

[0225] (※)水性中塗り塗料X

水酸基含有アクリル樹脂溶液(i)51部(樹脂固形分20.4部)、ルチル型二酸化チタン(商品名「JR-806」テイカ株式会社製)87部、カーボンブラック(商品名「カーボンMA-100」三菱化学株式会社製)0.8部及び脱イオン水50部を混合し、2-(ジメチルアミノ)エタノールでpH8.0に調整した後、ペイントシェーカーで30分間分散させて顔料分散ペーストを得た。

[0226] 次に、得られた顔料分散ペースト189部、水酸基含有アクリル樹脂分散液(ii)83.3部、ウレタン樹脂エマルジョン(商品名「ユーコートUX-485」ポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分40%三洋化成社製)75部及びメラミン樹脂(メチルエーテル化メラミン樹脂、重量平均分子量800、固形分70%)35.7部を均一に混合した。

[0227] 次いで、得られた混合物にASE-60(アルカリ膨潤型増粘剤、商品名、ロームアンドハース社製)、2-(ジメチルアミノ)エタノール及び脱イ

オン水を添加し、pH 8.2、塗料固形分44%、20℃におけるフォードカップNo.4による粘度30秒の水性中塗り塗料Xを得た。

[0228] 水酸基含有アクリル樹脂溶液(i) :

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル30部を仕込み85℃に昇温後、スチレン10部、メチルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルアクリレート15部、n-ブチルアクリレート11.5部、ヒドロキシエチルアクリレート30部、アクリル酸3.5部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル10部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2部の混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後1時間熟成した。その後さらに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル5部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1部の混合物を1時間かけてフラスコに滴下し、滴下終了後1時間熟成した。さらに2-(ジメチルアミノ)エタノール3.03部を加え、脱イオン水を徐々に添加することにより、固形分濃度40%の水酸基含有アクリル樹脂溶液(i)を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は27mg KOH/g、水酸基価は145mg KOH/gであった。

[0229] 水酸基含有アクリル樹脂分散液(ii) :

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水130部、「アクアロンKH-10」(商品名、第一工業製薬株式会社製、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩エステルアンモニウム塩、有効成分97%)0.52部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80℃に昇温した。次いで下記のモノマー乳化物(1)のうちの全量の1%量及び6%過硫酸アンモニウム水溶液5.3部を反応容器内に導入し80℃で15分間保持した。次いで、残りのモノマー乳化物(1)を3時間かけて、同温度に保持した反応容器内に滴下した。滴下終了後、1時間熟成した。

[0230] 次いで、下記のモノマー乳化物(2)を1時間かけて滴下した。1時間熟

成した後、5% 2-（ジメチルアミノ）エタノール水溶液40部を反応容器に徐々に加えながら30℃まで冷却し、100メッシュのナイロクロスで濾過することにより、濾液として、平均粒子径108nm（サブミクロン粒度分布測定装置「COULTER N4型」（ベックマン・コールター社製）を用いて、脱イオン水で希釈して20℃で測定した。）、固形分濃度30%の水酸基含有アクリル樹脂分散液（ii）を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂の酸価は33mg KOH/g、水酸基価は25mg KOH/gであった。

[0231] モノマー乳化物（1）：脱イオン水42部、「アクアロンKH-10」0.72部、メチレンビスアクリルアミド2.1部、スチレン2.8部、メチルメタクリレート16.1部、エチルアクリレート38部及びn-ブチルアクリレート11部を混合攪拌して、モノマー乳化物（1）を得た。

[0232] モノマー乳化物（2）：脱イオン水18部、「アクアロンKH-10」0.31部、過硫酸アンモニウム0.03部、メタクリル酸5.1部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.1部、スチレン3部、メチルメタクリレート6部及びn-ブチルアクリレート10.8部を混合攪拌して、モノマー乳化物（2）を得た。

[0233] また、別途、以下のようにして試験板を作成し、耐ワキ性及び耐タレ性の評価を行った。

[0234] 前記試験用被塗物に、各水性ベースコート塗料を、回転霧化型の静電塗装機を用いて、硬化膜厚25μmとなるように静電塗装し、ベースコート塗膜を形成した。3分間放置後、80℃で3分間プレヒートを行なった後、該未硬化のベースコート塗膜上に、「マジクロンKINO-1210」（商品名、関西ペイント社製、アクリル樹脂系溶剤型上塗りクリヤ塗料）を硬化膜厚が25μmとなるように静電塗装し、クリヤ塗膜を形成した。7分間放置した後、140℃で30分間加熱して、上記ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

[0235] 耐ワキ性：単位面積（30×15cm）あたりのワキピン（ワキ気泡跡の

ピンホール) の発生個数により評価した。

[0236] 耐タレ性：別途、 15×20 cmの大きさとし、右上端から左に10 cm、下に4 cmの位置に直径1 cmの穴を設けた試験用被塗物を用いて、塗料塗装後は垂直に立てた状態で加熱を行う以外は同様にして試験板を作成し、穴下部からのタレ長さにより以下の基準により評価した。下記基準のA又はBであれば、実用レベルである。

A：タレの発生なし

B：タレ長さ2 mm未満のタレ有り

C：タレ長さ2 mm以上のタレ有り。

[0237]

[0238] [表8]

表4(その2)

	比較例												
	73	74	75	76	77	78	79	80	13	14	15	16	
水性ベースコート塗料No.													
反応性基含有樹脂 (B)	水酸基含有ホリエステル樹脂(B1)	30	30	30	30	30	30	35	30	30	30	30	30
	水酸基含有アクリル樹脂(B3)	20	20	20	20	15	25	20	20	20	20	20	20
架橋剤(C)	サイメル325	30	30	30	30	35	25	25	30	30	30	30	30
	アクリル変性ポリエステル樹脂(A)	A13	A14	A15	A16	A17	A1	A1	A18	A19	A20	A21	
		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		25%	30%	23%	19%	25%	14%	44%	30%	82%	138%	150%	39%
塗料・塗膜性能	貯蔵安定性	△B6	増粘率										
	耐キ性	0	0	0	0	0	0	0	0	1	B	B	0
	耐水・耐油・耐薬品性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
	鮮映性	13	14	14	15	13	11	14	13	15	14	13	12
		18	19	18	16	17	18	15	17	18	18	20	17
	耐パッチク性	A	A	S	S	S	S	A	S	S	A	A	B

[0239] 水性塗料組成物（水性プライマー塗料）の製造

実施例 101

水性塩素化ポリプロピレン（マレイン酸変性による酸価が 35 mg KOH / g で且つ塩素含有率が 22% であるマレイン酸変性塩素化ポリプロピレンの水分散体）を固形分質量で 30 部、水酸基含有アクリルエマルション（i i i）を固形分質量で 5 部、製造例 1 で得たアクリル変性ポリエステル樹脂（A 1）を固形分質量で 30 部、水酸基含有アクリル樹脂（i v）溶液を固形分質量で 15 部、ポリエステル樹脂（v）を固形分質量で 10 部、バイヒジュール V P L S 2 3 1 0（商品名、住化バイエルウレタン社製、オキシムブロックポリイソシアネート化合物）を固形分質量で 10 部、「JR-806」（テイカ社製、商品名、チタン白）100 部及び「ケッチェンブラック EC 600 J」（ライオンアクゾ株式会社製、商品名、導電性カーボンブラック顔料）5 部を常法に従って配合し混合分散して、固形分 20% となるように脱イオン水で希釈して水性プライマー塗料 No. 1 を得た。

[0240] 水酸基含有アクリルエマルション（i i i）の製造

攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えた反応器に、脱イオン水 144.5 部及び「Newcol 562 SF」（日本乳化剤株式会社製、商品名、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム、有効成分 60%）12 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、80°C に昇温した。次いで、シクロヘキシルメタクリレート 56.2 部、n-ブチルアクリレート 20 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 21 部、アクリル酸 2.8 部、「Newcol 707 SF」（日本乳化剤株式会社製、商品名、界面活性剤、有効成分 30%）1.75 部及び脱イオン水 94.3 部の乳化物（I）のうちの 1% と 3% 過硫酸アンモニウム水溶液 5.2 部とを反応容器内に仕込み、15 分間 80°C で保持した。その後、残りのモノマー乳化物（I）を 3 時間かけて反応容器内に滴下し、滴下終了後 1 時間、熟成を行い、平均粒子径 100 nm、酸価 22 mg KOH / g、水酸基価 101 mg KOH / g、重量平均分子量約 200,000 の水酸基含有アクリルエマルション（i i i）

)を得た。

[0241] 水酸基含有アクリル樹脂 (i v) 溶液の製造

攪拌機、還流冷却器及び温度計を備えた反応器にプロピレングリコールモノメチルエーテル40部を入れ、120℃に加熱保持して、シクロヘキシルメタクリレート53部、*n*-ブチルアクリレート20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート21部、アクリル酸6部及びアゾビスイソブチロニトリル5部の混合物を3時間かけて滴下した。滴下後、同温度で1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル10部の混合液を1時間かけて滴下し、さらに1時間熟成後、ジメチルエタノールアミン7.4部及び脱イオン水193部を攪拌しながら添加し、酸価47mg KOH/g、水酸基価101mg KOH/g、重量平均分子量約10,000の水酸基含有アクリル樹脂 (i v) 溶液を得た。

[0242] ポリエステル樹脂 (v) の製造

攪拌機、還流冷却器、水分離器及び温度計を備えた反応器に、トリメチロールプロパン273部、無水コハク酸200部及びカージュラE10P (ジャパンエポキシレジン社製、ネオデカン酸モノグリシジルエステル) 490部を仕込み、100~230℃で3時間反応させた (この時点でサンプリングを行なったところ、水酸基価は350mg KOH/gであり、数平均分子量は580であった) 後、さらに無水トリメリット酸192部を加え、180℃で縮合反応させて、酸価49mg KOH/g、水酸基価195mg KOH/g及び数平均分子量1,500のポリエステル樹脂 (v) を得た。

[0243] 実施例102~120及び比較例21~24

実施例101において、配合組成を下記表5に示す通りとする以外は、実施例101と同様にして、各水性プライマー塗料No. 2~24を得た。

[0244] 水性プライマー塗料No. 21~24は比較例である。

[0245] 実施例101~120及び比較例21~24で得られた各水性プライマー塗料No. 1~24について、以下の評価試験を行った。評価結果を下記表5に併せて示す。

[0246] 以下のようにして試験板を作成し、前記実施例 21～40 及び比較例 5～8 の記載同様に仕上り外観（鮮映性、耐ワキ性、耐タレ性）及び耐チップング性、ならびに貯蔵安定性の評価を行った。

[0247] （試験板の作製）

試験用被塗物をポリプロピレン板（脱脂処理済）として、各水性プライマー塗料を膜厚 30 μm になるようにエアスプレー塗装し、80℃で3分間プレヒートした後、該プライマー塗膜上にベースコート塗料として「WBC-713T No. 1F7」（関西ペイント社製、商品名、水性ベースコート塗料）を膜厚 15 μm となるように静電塗装し、80℃で3分間プレヒートを行った。次いでクリヤコート塗料として「ソフレックス#520クリヤ」（関西ペイント社製、商品名、アクリルウレタン系溶剤型クリヤ塗料）を膜厚 30 μm となるように静電塗装して、120℃で30分間加熱して、上記プライマー塗膜、ベースコート塗膜及びクリヤ塗膜を硬化させることにより各試験板を作製した。

[0248] 耐チップング性の評価基準は、下記の通りであり、実用レベルは S 及び A である。

S：キズの大きさが極めて小さく、素材（PP）面が露出していない

A：キズの大きさが小さく、素材（PP）面が露出していない

B：キズの大きさは小さいが、素材（PP）面が露出している

C：キズの大きさはかなり大きく、素材（PP）面が露出している。

[0249] また、鮮映性の実用レベルは、LW値が20以下、SW値が25以下である。

[0250]

[表9]

		実施例											
		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
水性プライマー塗料No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応性基含有樹脂(B)	水性塩素化ポリブロピレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	水酸基含有アクリルマ ルション(iii)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸基含有アクリル樹 脂(iv)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	ホリエステル樹脂(v)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
架橋剤(C)	バイヒジュールVPL S2310	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アクリル変性ポリ エステル樹脂(A)	種類 量	A1 30	A2 30	A3 30	A4 30	A5 30	A6 30	A7 30	A8 30	A9 30	A10 30	A11 30	A12 30
顔料	着色顔 料	JR-806 EC600J	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5	100 5
	貯蔵安定性	ΔB6 増粘率	24%	33%	20%	29%	26%	39%	42%	20%	16%	26%	27%
塗料	耐ワキ性	ワキ発生個数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	塗膜性能	耐外性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
鮮映性		LW	18	17	19	17	18	19	18	17	19	19	18
塗膜性能	耐タック性	SW	24	24	24	24	23	23	22	25	22	22	25
			S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	A

表5(その1)

[0251] [表10]

		比較例											
		113	114	115	116	117	118	119	120	21	22	23	24
水性プライマー塗料No.		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
反応性基含有樹脂(B)	水性塩素化ポリブロピレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	水酸基含有アクリルマ ルション(iii)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸基含有アクリル樹 脂(iv)	15	15	15	15	15	10	15	10	15	15	15	15
	ポリエステル樹脂(v)	10	10	10	10	10	10	5	15	10	10	10	10
	架橋剤 (C)	10	10	10	10	10	15	15	10	10	10	10	10
アクリル変性ポリ エステル樹脂(A)	種類	A13	A14	A15	A16	A17	A1	A1	A1	A18	A19	A20	A21
顔料	着色顔料	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗料・塗膜性能	貯蔵安定性	20%	18%	24%	20%	21%	48%	45%	37%	99%	102%	107%	22%
	耐ワキ性	0	0	0	0	0	0	0	0	3	10	7	0
	耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
	鮮映性	LW	18	19	20	18	19	20	19	19	19	17	18
耐チャック性	SW	22	24	24	21	24	22	21	24	24	25	33	23
		A	A	S	S	S	S	S	S	S	S	A	B

表5(その2)

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の水性塗料組成物を被塗物上に塗装することを含む塗膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/008670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D167/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D167/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D167/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D167/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/151143 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), claims; examples & US 2015/0056376 A1 claims; examples & CA 2869137 A1 & CN 104204116 A	1-8
A	JP 2004-043524 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims; examples (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 May 2017 (18.05.17)	Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-144063 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; examples & US 2008/0139736 A1 claims; examples & CA 2612808 A1 & CN 101200574 A	1-8
A	JP 2012-184370 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2002-146282 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; examples (Family: none)	1-8
A	WO 2007/119760 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; examples & US 2010/0021742 A1 claims; examples & CN 101421366 A	1-8
A	JP 2009-091571 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; examples & US 2009/0075063 A1 claims; examples & CN 101392138 A	1-8
A	WO 2006/019171 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 February 2006 (23.02.2006), claims; examples & US 2007/0259123 A1 claims; examples & JP 4942482 B2 & EP 1780249 A1 & CN 101006147 A & KR 10-2007-0042992 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D167/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D167/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D167/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D167/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/151143 A1（関西ペイント株式会社） 2013.10.10, 請求の範囲, 実施例等 & US 2015/0056376 A1, Claims, Examples & CA 2869137 A1 & CN 104204116 A	1-8
A	JP 2004-043524 A（日本ペイント株式会社） 2004.02.12, 特許請求の範囲, 実施例等（ファミリーなし）	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|---|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

18.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 恵理

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

4767

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-144063 A (日本ペイント株式会社) 2008.06.26, 特許請求の範囲, 実施例等 & US 2008/0139736 A1, Claims, Examples & CA 2612808 A1 & CN 101200574 A	1-8
A	JP 2012-184370 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2012.09.27, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-146282 A (日本ペイント株式会社) 2002.05.22, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2007/119760 A1 (関西ペイント株式会社) 2007.10.25, 請求の範囲, 実施例等 & US 2010/0021742 A1, Claims, Examples & CN 101421366 A	1-8
A	JP 2009-091571 A (関西ペイント株式会社) 2009.04.30, 特許請求の範囲, 実施例等 & US 2009/0075063 A1, Claims, Examples & CN 101392138 A	1-8
A	WO 2006/019171 A1 (関西ペイント株式会社) 2006.02.23, 請求の範囲, 実施例等 & US 2007/0259123 A1, Claims, Examples & JP 4942482 B2 & EP 1780249 A1 & CN 101006147 A & KR 10-2007-0042992 A	1-8